

~~502/504~~

22135 D/13 TOYOTA MOTOR KK 06.07.79-JP-085669 (02.02.81) B01j-23/28 B01j-37/02 Prodn. of catalyst for waste gas purificn. - involves forming thin layer of spinel type metal oxide on surface of carrier and depositing catalyst metal layer	H06 J01 TOYT 06.07.79 *J5 6010-338	H(6-C3) J(1-E2D, 4-E4) N(1, 2, 3)	38
06.07.79 as 085669 (5pp51) The method comprises treating an aq. soln. contg. Al polychloride in a heat resistant type enclosed pressure vessel at 100-150 deg.C, cooling the resulting treated soln, adding an aq. soln. contg. a salt of M (M is Sr, Mn, Mg, Co, Ni, Fe, Zn, Mo or Cu) to the resulting cooled soln. to obtain a coating soln, immersing a catalyst carrier in the coating soln, calcining the immersed carrier to form a thin layer of a spinel type metal oxide having formula $MAl_2O_4$ on the surface of the carrier, and depositing a catalyst metal on the formed layer of the carrier to produce a catalyst for prodn. of a waste gas. The heat resistant catalyst is used for effectively purifying CO, hydrocarbons or NOx of a waste gas exhausted from internal combustion engines.			

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-10338

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 37/02

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7624-4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月2日

23/02

7624-4G

発明の数 1

23/06

7624-4G

審査請求 未請求

23/28

7624-4G

23/32

7624-4G

23/70

6674-4G

// B 01 D 53/36

7404-4D

(全 5 頁)

⑭ 排気ガス浄化用触媒の製造方法

豊田市トヨタ町530番地

⑮ 特 願 昭54-85669

⑯ 発 明 者 赤坂直己

⑰ 出 願 昭54(1979)7月6日

豊田市トヨタ町522番地

⑱ 発 明 者 木下裕雄

⑰ 出 願 人 トヨタ自動車工業株式会社

豊田市トヨタ町1番地

豊田市秋葉町8丁目21番地100

⑲ 代 理 人 弁理士 専優美 外1名

⑳ 発 明 者 鈴木喜博

明 細 書

1 発明の名称

排気ガス浄化用触媒の製造方法

2 特許請求の範囲

ポリ塩化アルミニウムを含有する水溶液を耐圧耐熱性密閉容器に入れ、100～150℃で水熱処理し、冷却後この溶液に金属M(MはSr, Ba, Mg, Co, Ni, Fe, Zn, Mo及びCuを従わす。)塩の水溶液を加え、攪拌混合して、コーティング溶液となし、浸漬処理等によりこのコーティング溶液にて触媒担体を処理し、加熱焼成することにより、 $MA_2O_3$ (Mは前記と同じ意味を従わす。)で従わされるスピネル型構造金属酸化物の皮膜を担体表面に形成せしめ、酸化物皮膜を担体として触媒物質を担持させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、内燃機関から排出される有害成分である一酸化炭素(以下COという)、炭化水素(以下HCという)、窒素酸化物(以下NOx

という)を高効率で浄化することができかつ、高温耐久性に優れた排気ガス浄化用触媒の製造方法に関するものである。

自動車等の車両からの排気ガスを浄化するための触媒としては、粒状触媒やモノリス状触媒が使用されている。これ等の触媒は、アルミナ等によりなる触媒担体にPt, Pd等の触媒成分を担持せしめた構成よりなるが、触媒作用の良否はその表面の接触面積に影響されることから、表面積の大きな担体が選択使用されている。しかし、触媒を車両に搭載して使用するときは、更に振動による崩壊、摩耗などに耐えられるものでなければならないなどの条件も要求されることから、表面部分のみ多孔質材料で構成した触媒担体などが種々考案されている。例えば従来モノリス状担体表面に活性アルミナ(主にγ-アルミナ)の皮膜を形成させ、この皮膜上に触媒金属を担持せしめた触媒が知られているが、この場合活性アルミナは高温、長時間の耐久試験においては、アルミナの結晶成長が進み

(1)

(2)

比表面積の低下をおこすため経時劣化を助長するという欠点があり、更に活性アルミナは排気ガス中の触媒毒となる物質と化学反応をおこし、経時劣化を大きく助長するという点において未だ不満足なものである。

自動車等の内燃機関から放出される排気ガスの浄化は、実際は反応物の量や濃度あるいは作動中の温度など、化学反応速度に大きな影響を及ぼす因子を一定とすることができない条件下で行なわれるため触媒に要求される性能も非常に巾の広い温度範囲で高い触媒活性を有していることが要求される。

本発明者等は、上記の点を考慮し研究を重ねた結果、 $MA_2O_3$ （以下、MはMn, Co, Ni, Mg, Fe, Cu, Zn, Sr及びMoを含む。）で表わされるスピネル型構造金属酸化物の被膜を触媒担体表面に形成せしめ、これに触媒金属を担体させた触媒が排気ガス中の有害成分であるCO, HC, NOxを高効率で浄化するとともに上記諸要件を満足せしめることを見出した。即ち、本発明は上記

(3)

れていた触媒担体へアルミナをコーティングする際のコーティング剤、あるいはバインダーとして使用されていたアルミナゾル溶液に比べて、高範囲のpH域（pH1～5）において安定であり、また長時間放置されても極めて安定であるなど経時変化が非常に少ないという特徴を有する。得られたコーティング溶液に通常の方法、例えば触媒担体特にモノリス状担体を浸漬し、これを引き上げてからセル内の溶液を空気流で吹き飛ばし担体表面にポリ塩化アルミニウム水熱処理水溶液と金属M塩の水溶液の混合溶液を付着させる。次いで室温ないし150℃で乾燥し700～1200℃、好ましくは800～1000℃で焼成することにより担体表面に $MA_2O_3$ で表わされるスピネル型構造金属酸化物を生成させる。以上の浸漬、乾燥、及び焼成工程は、所望の厚さの皮膜が得られるまで2回以上繰り返すことができる。その後セリウムを含有する溶液及び白金、パラジウム、ロジウムのうち1種又は2種以上を含有する溶液の各々、該担体を使漬し、酸

(4)

スピネル型構造金属酸化物の被膜を触媒担体表面に形成せしめ、これに触媒金属を担持させることを特徴とする触媒の製造方法を提供するものである。

以下に本発明を詳細に説明する。

ポリ塩化アルミニウム（ $Al_2O_3$ を30重量%含有する。）50～90重量%を含有する水溶液を耐圧耐熱性密閉容器に入れ100～150℃に加熱し、65～90時間水熱処理する。この水熱処理の目的は、高濃度の $Al_2O_3$ を含有し、更に長時間安定なポリ塩化アルミニウム溶液を得ることにある。水熱未処理のものを用いて触媒担体へコーティングすると、多くのコーティング処理回数が必要となり更に担体表面の皮膜強度が弱くなるなどの欠点を生ずる。

次に、該水熱処理した溶液に $MA_2O_3$ で表わされるスピネル型構造金属酸化物を生成するために必要な量の上記金属（M）塩の水溶液を加え、攪拌、混合しコーティング溶液を調製する。混合調製された該コーティング溶液は、従来用いら

(4)

化性雰囲気、あるいは酸素などの不活性雰囲気、あるいは水素などの還元性雰囲気中で焼成することにより本発明の触媒を得る。特にスピネル型構造金属酸化物の表面に担持されたセリウムは種々の酸化物の形態、例えば $CeO_2$ 又は $Ce_2O_3$ をとり担体表面における酸素の出し入れが容易となり、排気ガス中の有害成分であるCO, HC及びNOxを高効率で浄化することが可能となる。

本発明で用いられる担体は粒状、モノリス状などの形状のものが用いられ、モノリス状担体の基材即ちスケルトン材料としては、コージェライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、マグネシア、ジルコニア、シリコンカーバイド、シリコンナイトライド等が適当である。本発明で用いる触媒物質は白金、パラジウム、ロジウムのうち1種又は2種以上の金属及びセリウムである。また本発明で使用するポリ塩化アルミニウムは $Al_2O_3$ を好ましくは20～50重量%含有するものが使用される。金属M塩としては、具体的には例えば硝酸塩、硫酸塩、塩化物等が挙げら

(4)

れる。ポリ塩化アルミニウムに対する金属M塩の添加量は、 $MA_2O_3$ が形成される範囲の量で使用されるが具体的には、 $MO/A_2O_3$ が0.8~1.2(モル比)の範囲で使用するのが好ましい。

以下本発明を実施例と比較例により説明する。

#### 実施例1

耐圧耐熱性密閉容器にポリ塩化アルミニウム700gを取り、その容器に蒸留水300gを加えてふたをする。該容器を120℃で7.5時間加熱した。冷却後更に蒸留水を加えてポリ塩化アルミニウム20重量多含有のポリ塩化アルミニウム溶液を調製した。

#### 比較例1

市販アルミナゾル200(日産化学工業株式会社製)

#### 実施例2

耐圧耐熱性密閉容器にポリ塩化アルミニウム700gを取り、その容器に蒸留水300gを加えてふたをする。該容器を120℃で7.5時間加熱し

(7)

たところ担体への被覆量は5.5gであつた。

#### 実施例3

実施例2と同様の操作でスピネル型構造金属酸化物( $MgAl_2O_4$ )の被覆を持つモノリス状担体を得た。担体への被覆量は6.0gであつた。該担体を硝酸セリウム水溶液500cc(Ceを1.5モル含む)中に30分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150℃で3時間乾燥後、500℃で2時間焼成した。この担体を塩化白金酸と塩化パラジウムを含有する混合溶液500cc(Ptを1.1g、Pdを0.46g含有)中に30分間浸漬し、引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150℃熱風で急速乾燥した後、5gの水素を含有する500℃の窒素雰囲気中で3時間還元処理し更に500℃の空気中で(酸化性雰囲気)2時間焼成した。担体への担持量は、Ce 0.1モル、Pt 0.53g、Pd 0.23gであつた。

#### 比較例3

酢酸で安定化したアルミナ含有率10重量多

(9)

た。冷却後塩化マグネシウム水溶液(Mgを21g含有する。)を加えて、ポリ塩化アルミニウム30重量多を含有する混合溶液を調製した。該溶液にコージエライト質モノリス状担体(直径9.3mm、長さ7.6mm、円筒状)を120秒間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし150℃で3時間乾燥後800℃で3時間焼成した。

以上の浸漬、乾燥、焼成工程を2度繰り返したところ担体への被覆量は6.0gであつた。

#### 比較例2

塩化マグネシウム水溶液(Mgを1.4g含有する。)にポリ塩化アルミニウムを加えてポリ塩化アルミニウム20重量多を含有する混合溶液を調製した。該溶液にコージエライト質モノリス状担体(直径9.3mm、長さ7.6mm、円筒状)を120秒間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし150℃で3時間乾燥後800℃で3時間焼成した。

以上の浸漬、乾燥、焼成工程を5度繰り返した

(8)

のアルミナゾル300gに蒸留水250gを加え、更に硝酸アルミニウム( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )45gを加え、混合して混合溶液を得た。次に平均粒径10μmのγ-アルミナ500gを加えアルミナスラリーを調製した。このスラリー中にコージエライト質モノリス状担体(直径9.3mm、長さ7.6mm、円筒状)を120秒間浸漬し、これを引き上げてからセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし150℃で3時間乾燥した後600℃で3時間焼成した。アルミナの被覆量は5.0gであつた。硝酸セリウム水溶液500cc(Ceを1.0モル含有する。)中に30分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の溶液を空気流で吹き飛ばし乾燥したのち、500℃で2時間焼成した。セリウムの担持された該担体を塩化白金酸と塩化パラジウムを含有する混合溶液500cc(Ptを0.66g、Pdを0.29g含有する。)中に30分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし150℃の熱風で急速乾燥したのち5gの水素を含有する500℃の窒素雰囲気

(10)

気で3時間還元処理し、更に500℃の大気中（酸化性雰囲気）で2時間焼成した。

担体への担持量はCe 0.1モル、Pt 0.55g、Pd 0.23gであつた。

#### 実施例4

実施例2と同様の操作でスピネル型構造金属酸化物（ $MgAl_2O_4$ ）の皮膜をもつモノリス状担体を得た。担体への被覆量は60gであつた。この担体を塩化ロジウム水溶液500cc（Rhを0.07g含有する。）中に3.0分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液面を空気流で吹き飛ばし150℃で3時間乾燥したのち500℃で2時間焼成した。ロジウムの担持された該担体を塩化白金酸水溶液500cc（Ptを1.5g含有する。）中に3.0分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液面を空気流で吹き飛ばし150℃の熱風で急速乾燥し、5gの水素を含有する500℃の酸素雰囲気中で3時間焼成した。ロジウムと白金の担持された該担体を硝酸セリウム水溶液500cc（Ceを1.5モル含有する。）中に

01

3.0分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液面を空気流で吹き飛ばし150℃で3時間乾燥した後、500℃で2時間焼成した。担体への担持量は、Ce 0.1モル、Rh 0.04g、Pt 0.76gであつた。

以上の実施例及び比較例により得られたサンプルについて以下の如く試験を行なつた。

実施例1及び比較例1に関しては、コーティング溶液のpHと粘度の関係を調査した。実施例2及び比較例2に関しては、剝離率の測定を行ない、又、実施例3、4及び比較例3、4に関しては耐久試験を実施した。

#### 1 安定性試験

コーティング溶液のpHと粘度の関係の調査は、次のように行なつた。実施例1及び比較例1により得られた溶液に、酸として塩酸、アルカリとしてアンモニア水を加えて各pHにおける粘度を測定した。結果を第1図に示す。これによると、本発明によるポリ塩化アルミニウム水熱処理液はpH 3以下の領域において従来

02

3.0分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液面を空気流で吹き飛ばし150℃で3時間乾燥した後、500℃で2時間焼成した。

担体への担持量は、Ce 0.1モル、Rh 0.04g、Pt 0.76gであつた。

#### 比較例4

比較例3と同様の操作で担体への被覆量が50gのアルミナ皮膜をもつモノリス状担体を得た。該担体を塩化ロジウム水溶液500cc（Rhを0.05g含有する。）中に3.0分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液面を空気流で吹き飛ばし150℃で3時間乾燥した後、500℃で2時間焼成した。ロジウムの担持された該担体を塩化白金酸水溶液500cc（Ptを0.95g含有する。）中に3.0分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液面を空気流で吹き飛ばし150℃の熱風で急速乾燥し5gの水素を含有する500℃の酸素雰囲気中で3時間還元処理した。ロジウムと白金の担持された該担体を硝酸セリウム水溶液500cc（Ceを1.0モル含有する。）中に

03

使用されていた市販アルミナゾル溶液に比べて非常に安定であることがわかる。

#### 2 剝離試験

剝離率の試験は次のように行なつた。実施例2及び比較例2により得られた担体を150℃に調整された熱風乾燥機中で1時間乾燥し、秤量した。この重さを $W_1$ とした。次にこの担体を温度1000℃に設定された電気炉中で10分間加熱し、空気中で冷却したのち圧力6g/cm<sup>2</sup>の空気流を吹きつけた。この一連の操作を5回繰り返した後2回目の秤量を行い、この重さを $W_2$ とした。 $W_1$ 及び $W_2$ により剝離率を次のように定義した。

$$[(W_1 - W_2) / \text{被覆量}] \times 100 = \text{剝離率}$$

剝離率の測定結果を第1表に示す。

	実施例2	比較例2
剝離率(%)	3	10

これを検討すると、ポリ塩化アルミニウム水溶液を水熱処理してモノリス状担体へ被覆せしめ

04

た皮膜の強度は、水熱処理のポリ塩化アルミニウム溶液を用いて担体へ被覆せしめた皮膜より非常に皮膜強度が優れていることがわかる。また水熱処理の溶液では、担体への被覆量を増加するために多くの反復コーティングが必要であり、作業能率においても水熱処理溶液の方が優れていることがわかる。

### 3 耐久試験

耐久試験は次の様に行なつた。実施例3、4により得られた触媒をステンレス製の円筒型容器に充填して自動車用のコンバーターとした。使用したエンジンは6気筒、2000ccであつた。コンバーターをエキゾーストパイプに接続して、回転数2000rpm、吸気負圧-240mmHg、平均空燃比A/F14.5に設定し、更に触媒床温度を650~750℃に設定した。燃料は市販されている無鉛ガソリンを使用した。以上の条件で200時間運転した。

### 4 浄化率試験

浄化率の測定は、同じく6気筒2000ccエン

ジンをを用い、コンバーターへの入ガス温度400℃の条件で、空燃比A/Fは14.5に設定して測定した。排気ガスの成分の分析は、COに関してはNDIR（非分散赤外分析計）HCに関してはFID（水素炎イオン検出器）、NOxに関してはケミルミネッセンス（化学発光分析計）で分析した。測定結果を第2表に示す。

		実施例			比較例		
		CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
初期	例3	97	95	95	94	93	92
浄化率(%)	例4	96	95	95	96	94	93
耐久試験後	例3	95	93	92	91	90	78
浄化率(%)	例4	95	93	93	93	91	88

これを検討すると、 $MgAl_2O_4$ がコーゼライト質モノリス状担体にコーティングされた触媒の浄化率は耐久試験後においても性能低下が極めて少ない。これに比べて比較例3、4で調製された従来の触媒の浄化率は、いずれも性能低下が大であり、本発明により得られたスピネル型

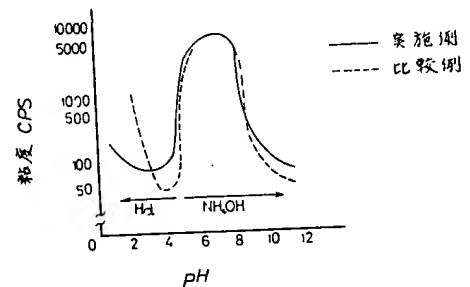
99

構造金属酸化物（ $MA_2O_3$ ）皮膜をもつ触媒は、排気ガス中の有害成分である一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を高効率で浄化する為に、極めて高性能であることがわかる。

以上の如く、本発明によればコーティング溶液がpH、温度、圧力などの変化に対して非常に安定で、しかも長時間にわたつて高い浄化性能を保持できる触媒を製造することが可能となり、本発明は極めて大きな価値を有するものである。

### 4 図面の簡単な説明

図は、水熱処理ポリ塩化アルミニウムと市販アルミナゾルの各溶液におけるpHと粘度の関係を示す。



特許出願人 トヨタ自動車工業株式会社

代理人 井達士 豊 俊 秀

(外1名)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**